

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

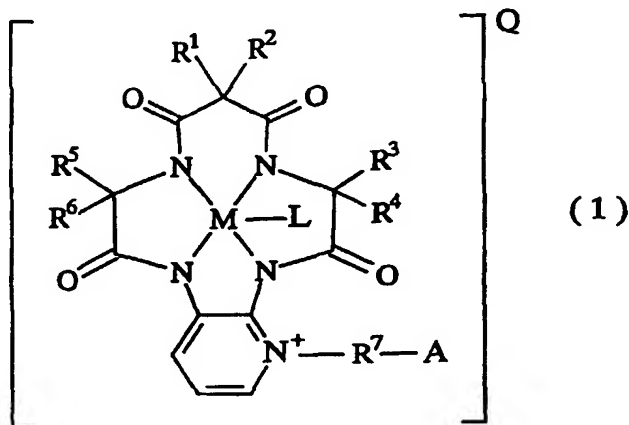
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074539 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07F 15/02, (74) 代理人: 古谷 聡, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02491
- (22) 国際出願日: 2003年3月4日 (04.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-59986 2002年3月6日 (06.03.2002) JP
特願2002-359665 2002年12月11日 (11.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 檀上 洋 (DANJO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 水島 洋泉 (MIZUSHIMA, Hiromoto) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CYCLOAMIDE-TRANSITION METAL COMPLEXES AND BLEACH CATALYSTS

(54) 発明の名称: 環状アミド遷移金属錯体と漂白触媒



like; M is a transition metal; L is a ligand; and Q is a counter ion.

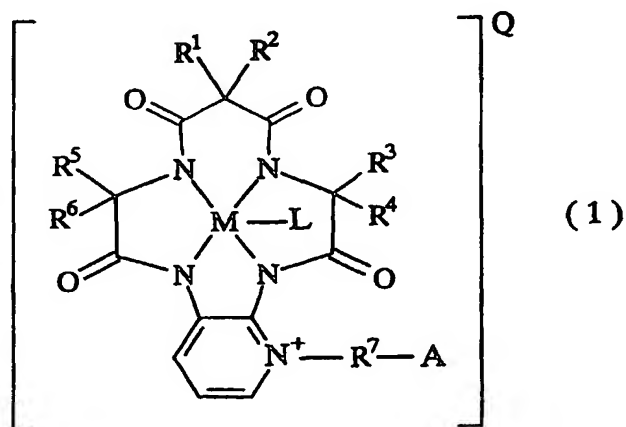
(57) Abstract: The invention provides bleach catalysts and bleaching compositions which exhibit a satisfactory bleaching effect even at low temperature, are reduced in the decoloring of dye and the damage to fiber, and are excellent in the effect of inhibiting the color migration between fabrics. The invention relates to cycloamide-transition metal complexes (1); bleach catalysts consisting of the same; and bleaching compositions each containing a bleach catalyst described above and a peroxy bleaching agent selected from among hydrogen peroxide, peroxides capable of generating hydrogen peroxide in aqueous solutions and organic peroxy acids: (1) wherein R¹ to R⁶ are each H, a C₁₋₁₆ hydrocarbon or perfluoroalkyl group, or halogeno; R⁷ is a C₁₋₁₈ alkylene or perfluoroalkylene group; A is a group having 1 to 3 quaternary ammonium groups which are substituted with alkyl or connected by alkylene, heteroaromatic quaternary cationic group, or the

[続葉有]

WO 03/074539 A1

(57) 要約:

本発明は、低温においても十分な漂白効果を有し、かつ染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる漂白触媒及び漂白剤組成物を提供する。本発明は、環状アミド遷移金属錯体（１）、及びそれからなる漂白触媒、並びにこの漂白触媒と、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物である。



[$R^1 \sim R^6$ はH、 C_{1-16} の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基もしくはハロゲン原子、 R^7 は C_{1-18} のアルキレン基又はパーフルオロアルキレン基、Aはアルキル基で置換されたあるいはアルキレン基で連結された1～3個の4級アンモニウム基を有する基、ヘテロ芳香環4級カチオン基等、Mは遷移金属、Lは配位子、Qは対イオンを示す。]

明細書

環状アミド遷移金属錯体と漂白触媒

技術分野

本発明は、漂白活性化能を有する環状アミド遷移金属錯体及びそれからなる漂白触媒、並びに低温においても優れた漂白効果を有し、染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる漂白剤組成物に関する。

従来技術

洗濯用に過酸化水素等のペルオキシ漂白剤を利用することは公知の技術である。このペルオキシ漂白剤は高温で使用され、紅茶、コーヒー、ワイン、果物等の汚れを漂白できる。しかし、ペルオキシ漂白剤の漂白効果は60℃以下では極端に低下することから、漂白活性化能を有する遷移金属錯体をペルオキシ漂白剤と併用することが検討されており、例えば、特公平7-65074号公報には環状ポリアミンを配位子とするマンガン錯体が、特表平11-507689号公報にはコバルトアンミン錯体が、特開平8-67687号公報および特表平11-515049号公報にはマンガンあるいはコバルトのシッフ塩基誘導体錯体が、国際公開第95/34628号および国際公開第97/48710号にはピリジルメチルアミン誘導体を配位子とする鉄錯体が開示されている。しかしながら、これらの錯体は紅茶染みのようなポリフェノール系の汚れに対して十分な漂白効果が得られず、さらには染料の脱色や、遷移の損傷を引き起こすなどの問題があった。

遷移金属錯体を含有する漂白剤組成物で、漂白活性を発現する要因としては、

漂白水溶液条件下で錯体自身が安定であり、過酸化水素源との反応によってある種の酸化活性種を生成し、それが汚れと反応することが重要であるが、それ以外の因子として、漂白対象物（繊維類（布）、ガラス、陶器など硬質表面等）へ触媒が接近できるか否かという点も大きな要素として挙げられる。漂白対象物及びほとんどの染み汚れは負電荷を帯びており（アニオン性）、さらに過酸化水素源等の過酸化物もアニオン性であるため、好ましい静電相互作用の点で、触媒自身がカチオン性であるのが有利である（特開平 1-97267 号公報）。実際、特公平 7-65074 号公報に記載のマンガン錯体や特表平 11-507689 号公報に記載のコバルト錯体はカチオン性錯体であり、繊維類（布）へ接近しやすい設計がなされている。しかし、これらの錯体を含有する漂白剤組成物は、前述した様に染料の脱色や、遷移の損傷を引き起こすなどの問題点を有している。

一方、国際公開第 98/03625 号に記載の大環状テトラアミド遷移金属錯体は水溶液中に存在する、紅茶、ワイン、果物等の幅広い汚れに対する漂白力に優れているが、布上に付着した汚れを漂白する能力は乏しい。これは本錯体がアニオン性であり、負にチャージした布上には接近しにくいことがその要因と考えられる。

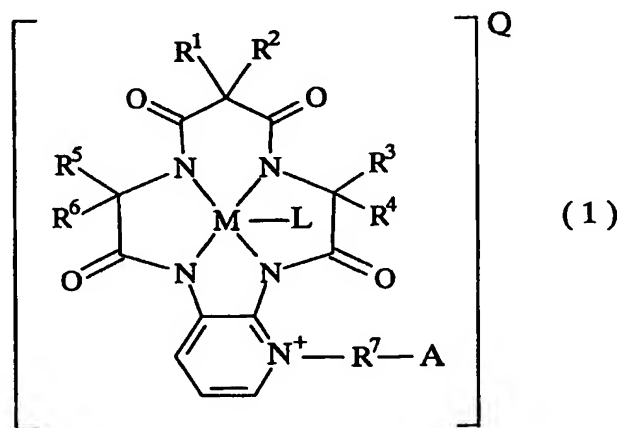
更に、国際公開第 98/58735 号にはピリジン骨格を有する化合物が、国際公開第 99/64156 号にはピリジニウム環を有する化合物が開示されているが、これらの化合物は、本発明に係わる化合物とは構造が異なり、本発明のような優れた効果は発現しない。

本発明の開示

本発明の課題は、低温においても十分な漂白効果を有し、かつ染料漂白性及び

繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる漂白触媒及び漂白剤組成物を提供することにある。

本発明は、式（１）で表される環状アミド遷移金属錯体（以下環状アミド遷移金属錯体（１）という）、及びそれからなる漂白触媒、並びに（a）環状アミド遷移金属錯体（１）からなる漂白触媒と、（b）過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物を提供する。



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって、水素原子、炭素数 1～16 の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、もしくはハロゲン原子、 R^7 は置換されていても良い炭素数 1～18 のアルキレン基又はパーフルオロアルキレン基、A は直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換されたあるいは直鎖又は分岐鎖アルキレン基で連結された 1～3 個の 4 級アンモニウム基を有する基、環状 4 級アンモニウム基、もしくは直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換されていても良いヘテロ芳香環 4 級カチオン基、M は遷移金属、L は配位子、Q は化学量論基準で化合

物の電荷と平衡する任意の対イオンを示す。]

発明の詳細な説明

本発明に係わる環状アミド遷移金属錯体(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で示される基としては、水素原子、炭素数1～16のアルキル基又はパーフルオロアルキル基、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子等が挙げられるが、触媒の耐酸化安定性、漂白活性の点から、メチル基、F原子、パーフルオロアルキル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

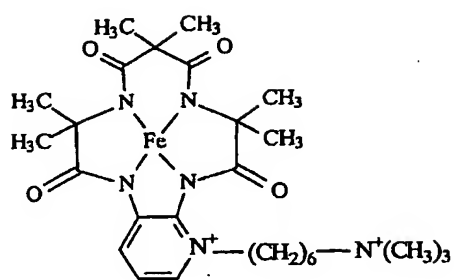
R^1 としては炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又はパーフルオロアルキレン基が好ましく、具体的にはn-エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ウンデシレン基、n-ドデシレン基等のアルキレン基；n-パーフルオロヘキシレン基等のパーフルオロアルキレン基等が挙げられるが、 $-(CH_2)_n-$ 基(ここでnは1～18の整数を示す)が更に好ましく、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基等の炭素数3～8の直鎖アルキレン基が特に好ましい。

Aは上記の意味を示すが、直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換あるいは直鎖又は分岐鎖アルキレン基で連結された1～3個の4級アンモニウム基を有する基としては、炭素数1～18のアルキル基で置換された4級アンモニウム基、炭素数1～3のアルキル基で置換され、炭素数1～18のアルキレン基で連結された2～3個の4級アンモニウム基を有する基等が挙げられる。環状4級アンモニウム基としてはピロリジニウム基、ピペリジニウム基等が挙げられる。直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換されていても良いヘテロ芳香環4級カチオン基としては、炭素

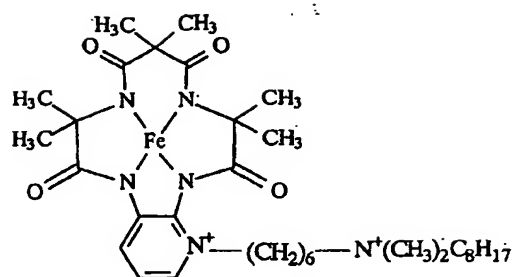
数 1 ～ 18 のアルキル基で置換されていてもよい、ピリジニウム基、ピラジニウム基、ピリミジニウム基等が挙げられる。これらの中では、 $-N^+(CH_3)_2(C_6H_{2m+1})$ （ここで m は 1 ～ 18 の整数を示す）、 $-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_p-N^+(CH_3)_3$ （ここで p は 1 ～ 18 の整数を示す）又はピリジニウム基が好ましく、トリメチルアンモニウム基 $[-N^+(CH_3)_3]$ 、ジメチル-オクチルアンモニウム基 $[-N^+(CH_3)_2(C_8H_{17})]$ 、ジメチル-ドデシルアンモニウム基 $[-N^+(CH_3)_2(C_{12}H_{25})]$ 、ジメチル-トリメチルアンモニオプロピルアンモニウム基 $[-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3]$ 、ピリジニウム基が更に好ましい。

M としては、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等が挙げられるが、漂白活性の点でFe, Mn, Coが好ましく、さらに安全性の点でFe、特にFe(III)が好ましい。Lは配位子を示すが、具体的には、水、低級アルコール（メタノール、エタノール等）、アセトニトリル等の溶媒分子、Cl、Br等のハロゲン原子、ピリジン、イミダゾール、トリメチルアミン等のアミン分子等が挙げられ、好ましくは水、低級アルコール、Clである。Qは化学量論基準で化合物の電荷と平衡する任意の対イオンを示すが、錯体全体の電荷が正の時は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 NCS^- 、 ClO_4^- 、 OH^- 等のカウンターアニオンが、錯体全体の電荷が負の時は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン、アルキルアンモニウムイオン等のカウンターカチオンが挙げられる。

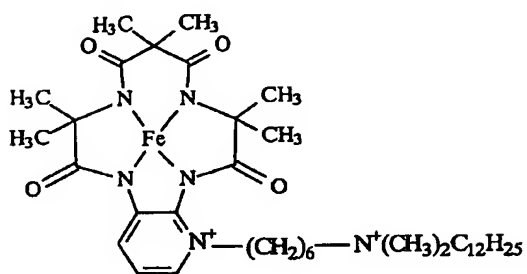
環状アミド遷移金属錯体（1）の具体例としては以下の化学構造で示される化合物を挙げることができる。尚、ここでは配位子L及び対イオンQは省略して示した。



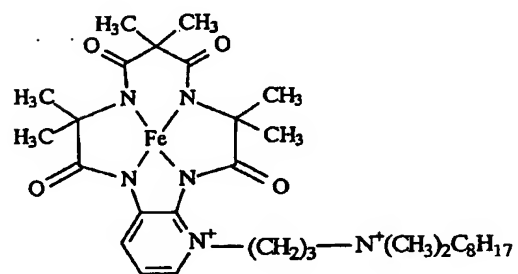
I-a



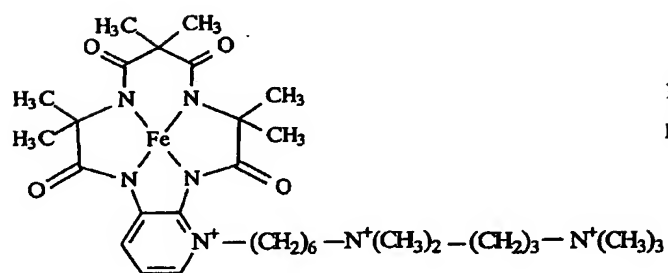
I-b



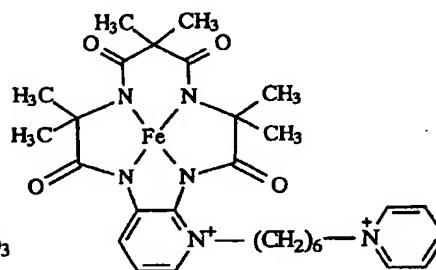
I-c



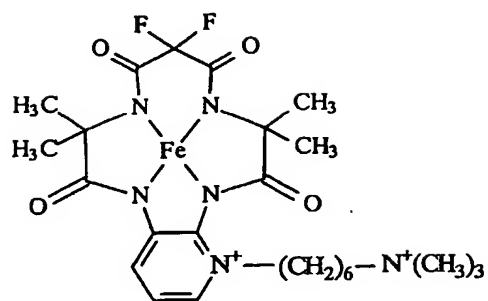
I-d



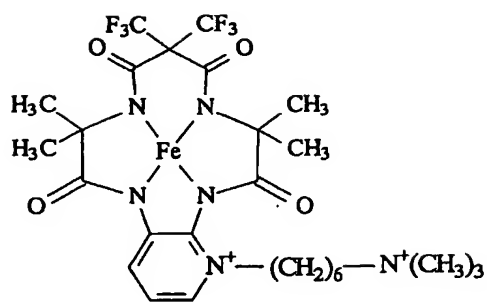
II-a



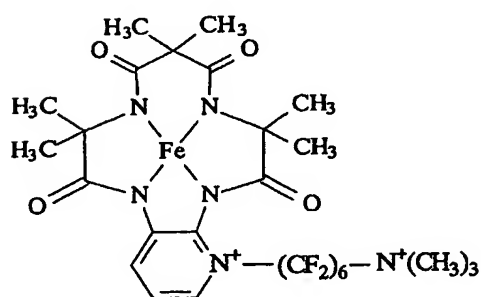
III-a



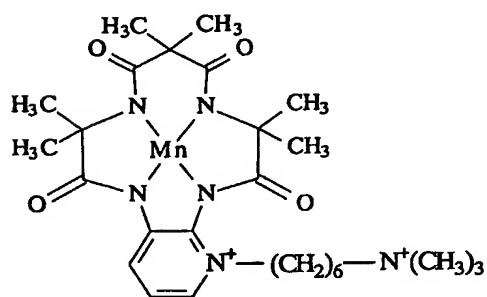
IV-a



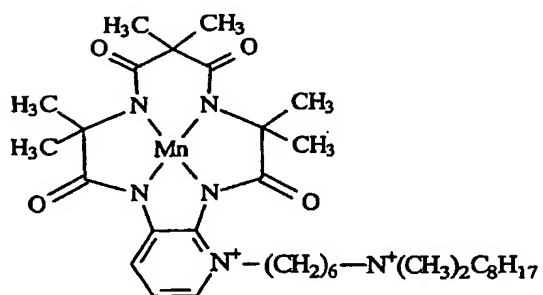
IV-b



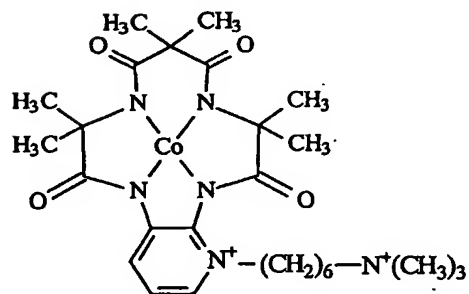
IV-c



V-a



V-b



V-c

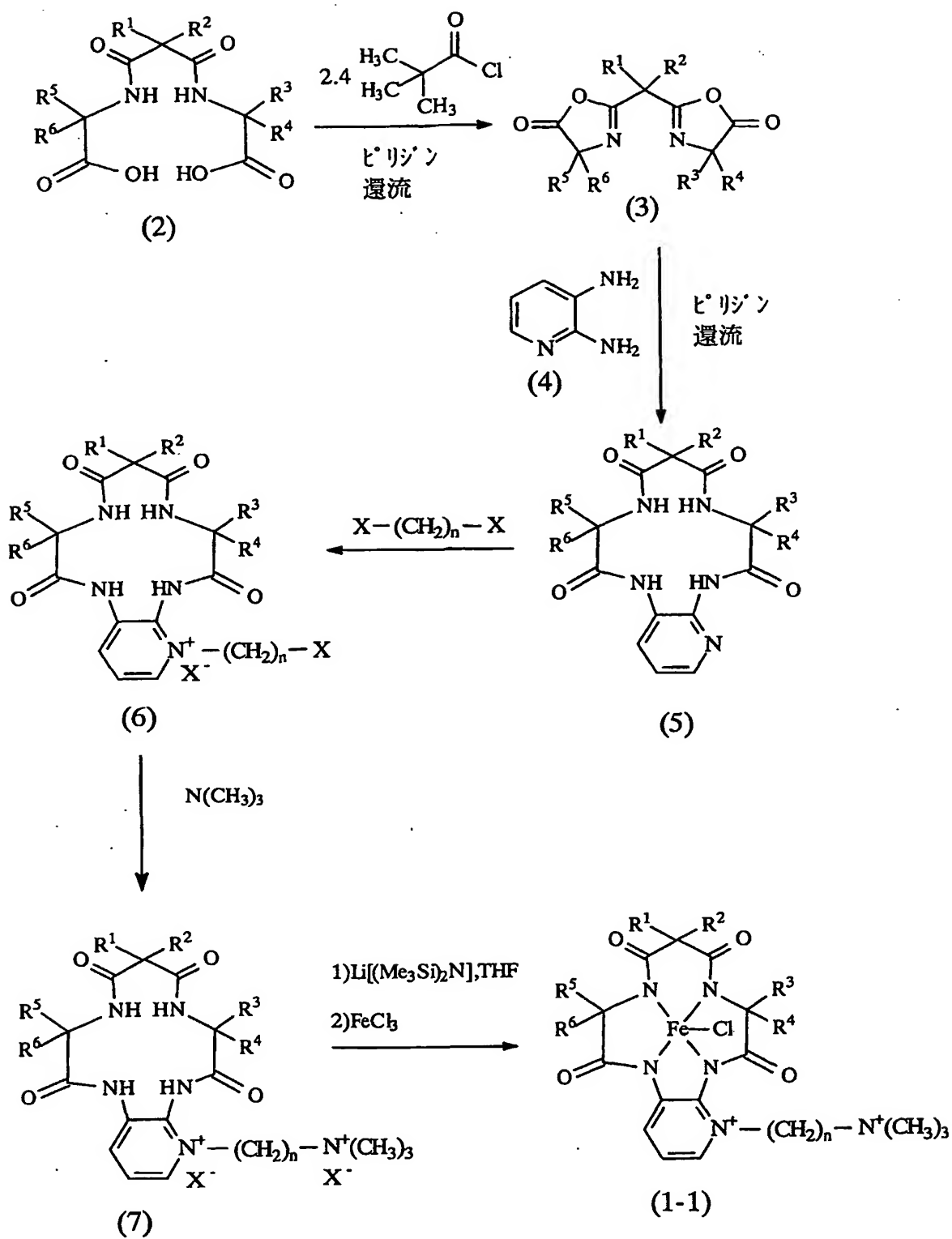
本発明に係わる環状アミド遷移金属錯体（１）の一般的合成法を以下に示す。

例えば、式（１）において、MがFeであるFe錯体は、Collins, T. J.

et. al., J. Am. Chem. Soc., 120, 11540-11541 (1998)あるいはWO 9 8 5 8 7 3 5に

記載されている、式（２）で表されるマクロリンカーと、式（４）で表されるヘテロ芳香族ジアミンを出発物質とする、下記スキーム１に示す方法により合成することができる。

スキーム1



[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び n は前記の意味を示し、 X はハロゲン原子を示し、 Me はメチル基を示す。]

即ち、 α -アミノカルボン酸、及び α 位置換マロン酸ジクロリドを、ピリジン中約70℃でカップリングさせて得られる、式(2)で表されるマクロリンカーを、ピリジン中(還流下)、約2.4当量のピバロイルクロリドで脱水して、式(3)で表されるオキサザロンを生成させる。ここに式(4)で表される2,3-ジアミノピリジンを1当量添加して閉環し、ピリジン中、3日間還流することで、式(5)で表される大環状テトラアミド体を得る。得られた大環状テトラアミド体と、大過剰の α , ω -ジハロゲン化アルキルを、100℃で6日間反応させることで、式(6)で表される ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体を得る。次いでこの大環状テトラアミド体のハロゲン基を、例えばトリメチルアミン等の3級アミンと反応させて4級アンモニウム基に変換して、式(7)で表されるテトラアミド体を得る。最後に式(7)で表されるテトラアミド体をテトラヒドロフラン(THF)中でビス(トリメチルシリル)アミドリチウム等の塩基(約6当量)により、アミドプロトンを引き抜いてアミドアニオンを発生させ、例えば約1.5当量の $FeCl_3$ を添加し、式(1-1)で表される ω -4級アンモニオアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド Fe 錯体を得ることができる。

以上のようにして得られた環状アミド遷移金属錯体は、さらに必要に応じて酸化剤により遷移金属の価数を調節したり、また公知の方法によって、錯体の対イオンや軸配位子を交換しても良い。

本発明の環状アミド遷移金属錯体(1)からなる漂白触媒(以下(a)成分と

いう)は、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤(以下(b)成分という)と配合することにより、優れた漂白効果を有する。

(a)成分及び(b)成分を含有する本発明の漂白剤組成物中の、(a)成分の含有量は、好ましくは0.0001~10重量%であり、更に好ましくは0.0001~3重量%である。(b)成分の含有量は、好ましくは0.01~99重量%、更に好ましくは0.01~80重量%である。(a)成分と(b)成分の重量比(b)/(a)は、(a)成分が漂白触媒として有効に作用し、良好な漂白性能を発現する観点から、10~100,000が好ましく、10~50,000が特に好ましい。

(b)成分は、過酸化水素、又は水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物が好ましい。水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物として、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、尿素過酸化水素付加物、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が挙げられ、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物が好ましい。

本発明の漂白剤組成物は、粉末状でも液体状でもよく、上記必須成分以外に、アルカリ剤、界面活性剤、金属イオン封鎖剤等を含有することができる。好適なアルカリ剤として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が好ましく、陰イオン界面活性剤としては、アルキル基の炭素数10~18の、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム等が挙げられ、非イオン界面活性剤としては、各種ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。本発明の漂白

剤組成物中の界面活性剤の含有量は50重量%以下が好ましく、0.5～40重量%がより好ましい。

金属イオン封鎖剤としてはリン酸塩、ホスホノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩等が挙げられる。本発明の漂白剤組成物中の金属イオン封鎖剤の含有量は、漂白効果の観点から30重量%以下が好ましく、0.1～20重量%がより好ましい。

更に本発明の漂白剤組成物には、必要に応じて再汚染防止剤、増量剤、酵素、蛍光増白剤、染料、顔料、香料等を添加することができる。

本発明の漂白剤組成物は、粉末又は液体の衣料用洗剤、硬質表面洗浄剤、自動食器洗い用洗剤、入れ歯用洗浄剤等に添加して漂白性能もしくは色移り防止能を付与することができる。さらには毛髪用脱色剤、木材パルプや回収紙の漂白のような各種工業用途に使用することができる。

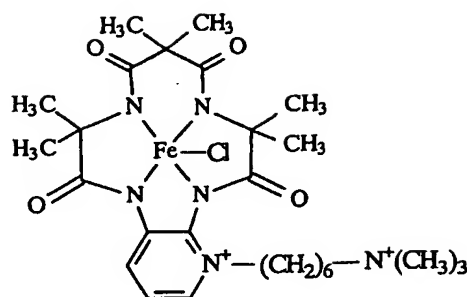
本発明の漂白触媒及び漂白剤組成物は30℃以下の低温においても十分な漂白能力を有し、かつ繊維損傷や染料漂白を引き起こさない。

本発明の漂白触媒及び漂白剤組成物は、低温においても優れた漂白効果を有し、かつ染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れるものである。

実施例

製造例1

式(I-a-1)で表される環状Fe錯体(以下環状Fe錯体(I-a-1)という)をスキーム1の方法に従って合成した。



(I-a-1)

(a) 大環状テトラアミド体 (5-1) の合成

前記式 (2) において、 $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基であるマクロリンカー 4.5 g (14.9 mmol) を 100°C で 2 時間真空下で乾燥させ、脱水ピリジン 130 mL と塩化ピパロイル 4.5 mL (36 mmol) を加えて、 115°C で 24 時間加熱還流した (オキサザロン化)。ここに 2,3-ジアミノピリジン 1.56 g (14.4 mmol) を加えて 3 日間加熱還流し、イオン交換水 15 mL を加えてさらに 24 時間 100°C で攪拌した。溶媒を留去すると、黒色粘調体を得られた。この粘調体を Na_2CO_3 3.6 g (34 mmol) を含む水 50 mL / エタノール 20 mL 溶液に溶解し、30 分攪拌した後、さらに Na_2CO_3 を添加して pH 9 へ調整した。溶媒を留去し、黒色粘調体へエタノール 100 mL を添加し、析出した無機塩類をろ過で除去した。得られたろ液中のエタノールを留去することで黒色固体を得た。この固体をアセトニトリル中へ分散させ 13 時間攪拌し、ろ過することで黒赤褐色のろ液を得られた。目的物をすべて抽出するために、この操作を数回繰り返した。得られたろ液をすべて集めて溶媒を留去すると褐色の固体を得られた。石油エーテル中で砕いて、ろ過、乾燥することで、褐色の粉末が約 5 g 得られた。

褐色粉末をエタノール 25 mL / 水 100 mL 混合溶媒に溶解し、加熱しながら徐々に溶

媒を留去すると黒色粘性不溶物が析出した。これを除去して得られたろ液を濃縮すると黒色粘調物が約3.2g得られた。ここへメタノール5mlを添加すると白色結晶が得られた。ろ過で回収、乾燥することで、式(5)において $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基である、白色結晶の標記化合物530mg(収率9.5%)を得た。

Rf 0.28 ($CH_2Cl_2/MeOH=95/5$).

IR (KBr, cm^{-1}): 3355, 3315 (NH), 2993, 2947 (CH), 1701, 1635 (C=O).

1H -NMR (δ ppm, DMSO): 1.42 (s, 6H), 1.44 (s, 6H), 1.46 (s, 6H), 7.28 (dd, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.97 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.85 (s, 1H).

^{13}C -NMR (δ ppm, DMSO): 22.02, 24.41, 25.19, 50.65, 57.59, 57.65, 121.96, 128.91, 132.64, 142.75, 144.41, 171.96, 172.82, 173.26, 173.58.

(b) ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体(6-1)の合成

(a) で得られた大環状テトラアミド体 (5-1) 50mg (0.133mmol) へ1,6-ジブロモヘキサン5ml (32.5mmol, 244当量)を添加し、反応をTLCで追跡しながら100℃で6日間熟成した。反応終了品をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色粉末状の、式(6)において、 $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基で、 $n=6$ 、 $X=Br$ である標記化合物54mg(収率66%)を得た。

Rf 0.45 ($CH_2Cl_2/MeOH=95/5$).

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 1.32 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.52 (s, 6H), 1.608 (s, 6H), 1.614 (s, 6H), 1.83 (m, 4H), 3.4 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.30 (s, 1H), 6.84 (dd, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.54 (s, 1H), 8.74 (dd, 1H), 9.22 (s, 1H).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 23.13, 25.71, 25.84, 27.62, 28.79, 32.30, 33.46, 50.54, 55.35, 58.45, 59.32, 114.96, 125.95, 131.87, 133.01, 151.67, 172.09, 173.66, 174.01, 175.99.

(c) 環状Fe錯体 (I-a-1) のリガンドの合成

(b) で得られた ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体 (6-1) 47mg (0.076mmol) をメタノール20mlに溶解し、30%トリメチルアミン水溶液100 μ l (0.47mmol, 8当量) を添加し、60 $^{\circ}\text{C}$ で熟成を行った。反応をTLCで追跡し、30%トリメチルアミン水溶液を随時追加 (合計56当量) しながら、2日間熟成した。溶媒を留去した後、ジクロロメタン/エチルエーテル系で再結晶することにより精製し、白色粉末状の標記化合物47mg (収率92%) を得た。

IR (KBr, cm^{-1}): 2981, 2937 (CH), 1678 (C=O).

^1H -NMR (δ ppm, D_2O): 1.21 (bs, 4H), 1.38 (s, 12H), 1.44 (s, 6H), 1.60 (t, 2H), 1.69 (t, 2H), 2.93 (s, 9H), 3.12 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 7.23 (dd, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.33 (d, 1H).

^{13}C -NMR (δ ppm, D_2O): 22.23, 25.21, 25.33, 28.77, 51.12, 52.87, 55.76, 58.44, 58.81, 66.54, 118.71, 130.83, 135.99, 137.97, 153.11, 173.81, 174.39, 176.34, 178.2.

(d) 環状Fe錯体 (I-a-1) の合成

(c) で得られたリガンド38mg (0.056mmol) を脱水THF 10mLに溶解し、窒素気流下、室温で1.0M ビストリメチルシリルアミドリチウムのTHF溶液 0.33mL (6.0当量) を仕込み10分間熟成した。その後、 FeCl_3 粉末13.5mg (約1.5当量) を仕込み、窒素雰囲気下、室温で4時間攪拌した。得られた結晶をろ過、乾燥すること

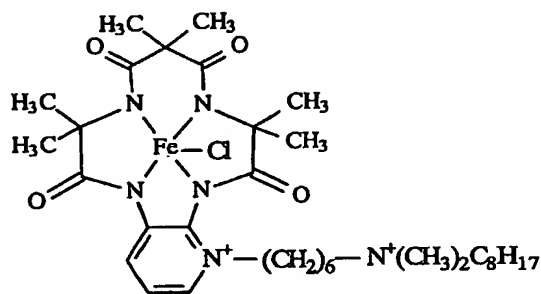
により、黄土色粉末状の標記化合物33.6mg(収率99%)を得た。

UV(蒸留水中) : λ_{\max} : 267nm (ϵ = 7424), 318nm (ϵ = 6725)

IR(KBr, cm^{-1}) : 1630 (アミドC=O)。

製造例 2

式(I-b-1)で表される環状Fe錯体(以下環状Fe錯体(I-b-1))
という)をスキーム1の方法に従って合成した。



(I-b-1)

(a) 環状Fe錯体(I-b-1)のリガンドの合成

製造例1の(b)で得られた ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体(6-1) 101mg (0.164mmol)をイソプロピルアルコール10mlに溶解し、N,N-ジメチルオクチルアミン337 μ l (1.64mmol, 10当量)を添加し、70℃で69時間反応を行った。溶媒を留去した後、エチルエーテルで洗浄することで過剰のN,N-ジメチルオクチルアミンを除去し、白色粉末状の標記化合物

135mg (0.174mmol、収率106%)を得た。

Rf 0.00 (MeOH only), 0.66 (2%KNO₃aq/MeCN=1/1)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, D_2O): 0.696 (t, 3H), 1.109 (m, 6H), 1.182 (m, 8H),
1.375 (s, 12H), 1.441 (s, 6H), 1.548 (m, 4H), 1.681 (m, 2H), 2.854 (s, 6H),
3.071 (m, 4H), 4.013 (t, 2H), 7.228 (dd, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.33 (d, 1H).
 IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2858 (CH), 1685, 1630 (アミドC=O)。

(b) 環状Fe錯体 (I-b-1) の合成

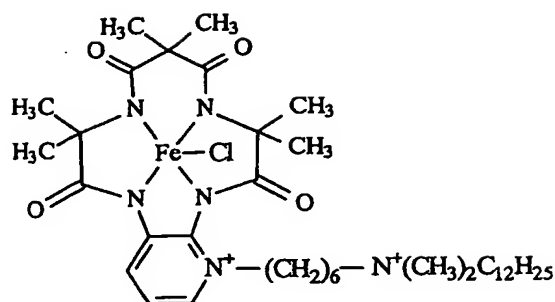
(a) で得られたリガンド100.4mg (0.1293mmol) を脱水THF 10mLに溶解し(均一溶解)、窒素気流下、室温で1.1M ビス(トリメチルシリル)アミドリチウムのTHF溶液 705 μL (6.0当量) を仕込み30分間熟成した(淡黄色均一溶液)。その後、 FeCl_2 粉末26.8mg (約1.5当量) を仕込み、窒素雰囲気下、室温で21時間攪拌した(茶褐色溶液、不溶物あり)。Fe(II)をFe(III)へ酸化するために、酸素を2時間バブリングした。結晶をろ過で回収した後、メタノールに溶解し、不溶物をメンブランフィルターで除去した。ろ液を濃縮乾燥することで、茶褐色粘調体175mgを得た。得られた褐色固体をゲルろ過 (Sephadex LH20 MeOH溶出) することで、低分子量不純物を除去し、溶出液を濃縮乾燥することで、茶褐色固体状の標記化合物 48mg (収率53%) を得た。

UV (蒸留水中): λ_{max} : 269nm ($\epsilon = 9849$), 316nm ($\epsilon = 9957$)

IR (KBr, cm^{-1}): 2927, 2858 (CH), 1630 (アミドC=O)。

製造例 3

式 (I-c-1) で表される環状Fe錯体 (以下環状Fe錯体 (I-c-1) という) をスキーム1の方法に従って合成した。



(I-c-1)

(a) 環状 Fe 錯体 (I-c-1) のリガンドの合成

製造例 1 の (b) で得られた ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体 (6-1) 36mg (0.058mmol) をイソプロピルアルコール 15ml に溶解し、N, N-ジメチルドデシルアミン 319 μ l (1.159mmol, 20当量) を添加し、80℃で43時間反応を行った。溶媒を留去した後、エチルエーテルで洗浄することで過剰の N, N-ジメチルドデシルアミンを除去し、白色粉末状の標記化合物 47mg (0.056mmol、収率96%) を得た。

Rf 0.00 (MeOH only), 0.72 (2%KNO₃aq/MeCN=1/1).

¹H-NMR (δ ppm, D₂O): 0.726 (t, 3H), 1.116 (m, 18H), 1.157 (m, 4H),

1.350 (s, 6H), 1.394 (s, 6H), 1.413 (s, 6H), 1.523 (m, 4H), 1.625 (m, 2H), 2.881

(m, 6H), 3.092 (m, 4H), 4.006 (m, 2H), 7.140 (dd, 1H), 7.958 (d, 1H), 8.36 (d, 1H).

IR (KBr, cm⁻¹): 2925, 2854 (CH), 1685, 1630 (アミド C=O)。

(b) 環状 Fe 錯体 (I-c-1) の合成

(a) で得られたリガンド 35.6mg (0.0427mmol) を脱水 THF 7mL に溶解し (均一溶解)、窒素気流下、室温で 1.1M ビス(トリメチルシリル)アミドリチウムの THF 溶液 233 μ L (6.0当量) を仕込み 10 分間熟成した (淡黄色均一溶液)。その後、FeCl₃ 10.4mg

(約1.5当量)を脱水THF溶液1mlとして仕込み、窒素雰囲気下、室温で4時間攪拌した(赤褐色溶液、不溶物あり)。結晶をろ過で回収した後、メタノールに溶解し、不溶物をメンブランフィルターで除去した。ろ液を濃縮乾燥することで、赤褐色固体 12.6mg(収率39%)を得た。

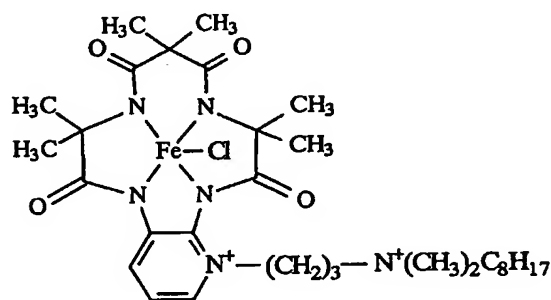
Rf 0.38 (2%KNO₃aq/MeCN=1/1)。

UV(蒸留水中) : λ_{\max} : 267nm (ϵ = 6389), 322nm (ϵ = 4843)

IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2856 (CH), 1630 (アミドC=O)。

製造例 4

式 (I-d-1) で表される環状Fe錯体 (以下環状Fe錯体 (I-d-1) という) をスキーム1の方法に従って合成した。



(I-d-1)

(a) ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体 (6-2) の合成

製造例1の(a)で得られた大環状テトラアミド体 (5-1) 137mg (0.365mmol) へ1,3-ジブロモプロパン15ml (148mmol) を添加し、反応をTLCで追跡しながら60℃

で5日間熟成した。反応終了品をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、白色粉末状の式(6)において、 $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基で、 $n = 3$ 、 $X = Br$ である標記化合物98mg (0.170mmol, 収率47%)を得た。

Rf 0.38 ($CH_2Cl_2/MeOH=95/5$) .

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$) : 1.51 (s, 6H), 1.605 (s, 6H), 1.614 (s, 6H), 2.37 (m, 2H), 3.34 (t, 2H), 4.30 (t, 2H), 6.32 (s, 1H), 6.86 (dd, 1H), 7.41 (dd, 1H), 7.51 (s, 1H), 8.74 (dd, 1H), 9.19 (s, 1H) .

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$) : 23.27, 25.88, 26.12, 29.79, 30.91, 50.77, 53.80, 58.66, 59.530, 115.31, 126.69, 132.68, 133.31, 151.89, 172.27, 173.90, 174.21, 176.40.

(b) 環状Fe錯体(I-d-1)のリガンドの合成

(a) で得られた ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体(6-2) 77mg (0.1334mmol) をイソプロピルアルコール9mlに溶解し、N, N-ジメチルオクチルアミン274 μ l (1.334mmol, 10当量) を添加し、60 $^{\circ}C$ で70時間反応を行った。溶媒を留去した後、エチルエーテルで洗浄することで過剰のN, N-ジメチルオクチルアミンを除去し、白色粉末を得た。得られた無色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製(溶媒①MeOH \rightarrow ②2% KNO_3 aq/MeCN=1/1)した。 KNO_3 を含む精製物をエタノールに溶解し、不溶分を無機塩として除去した。さらに脱塩操作としてゲルろ過(Sephadex LH20 MeOH溶出)を行った。白色固体状の標記化合物72mg (0.0977mmol, 収率73%)を得た。

Rf 0.00 (MeOH only), 0.63 (2% KNO_3 aq/MeCN=1/1) .

1H -NMR (δ ppm, D_2O) : 0.695 (t, 3H), 1.12 (m, 10H), 1.366 (s, 6H),

1. 387 (s, 6H), 1. 434 (s, 6H), 1. 46 (m, 2H), 2. 201 (m, 2H), 2. 894 (s, 6H), 3. 10 (m, 2H), 3. 16 (m, 2H), 4. 10 (t, 2H), 7. 25 (dd, 1H), 8. 00 (dd, 1H), 8. 39 (dd, 1H).

IR (KBr, cm^{-1}): 2929, 2858 (CH), 1685, 1630 (アミドC=O)。

(c) 環状Fe錯体 (I-d-1) の合成

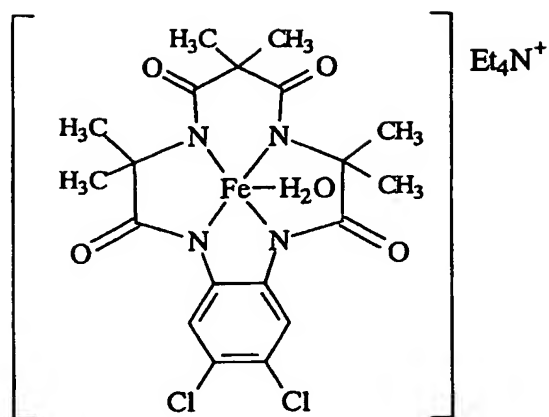
(b) で得られたリガンド55. 6mg (0. 0757mmol) を脱水THF 5 mLに溶解し(均一溶解)、窒素気流下、室温で1. 1M ビス(トリメチルシリル)アミドリチウムのTHF溶液 413 μL (6. 0当量) を仕込み5分間熟成した(黄褐色→茶褐色)。その後、 FeCl_3 18. 4mg (約1. 5当量) を脱水THF溶液 1 mLとして仕込み、窒素雰囲気下、室温で4時間攪拌した(黒茶褐色溶液、不溶物あり)。結晶をろ過で回収した後、ゲルろ過(Sephadex LH20 MeOH溶出) することで、低分子量不純物を除去し、溶出液を濃縮乾燥することで、茶褐色固体状の標記化合物30mg (収率60%) を得た。

UV (蒸留水中) : λ_{max} : 264nm ($\epsilon=12299$), 336nm ($\epsilon=7054$)

IR (KBr, cm^{-1}): 2978, 2931, 2871 (CH), 1626 (アミドC=O)。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2

製造例 1 で得られた環状Fe錯体 (I-a-1)、製造例 2 で得られた環状Fe錯体 (I-b-1)、製造例 3 で得られた環状Fe錯体 (I-c-1) 及び製造例 4 で得られた環状Fe錯体 (I-d-1) を用い、以下の方法にて漂白性能を測定した。また、比較として、式(8) で表されるFe-HM-DCB錯体 (WO 9803625 記載の錯体) を用いる場合、あるいは漂白触媒を用いない場合についても同様に漂白性能を測定した。結果を表 1 に示す。



(8)

＜漂白性能測定方法 1＞

(1) 紅茶抽出物乾燥粉末の調製

市販紅茶葉（リプトン）10gを熱水（90℃）400gで抽出し、茶葉をろ過した溶液を凍結乾燥した。茶褐色粉末2.53gが得られ、これを紅茶抽出物乾燥粉末とした。

(2) 漂白性能の測定

0.05%炭酸ナトリウム水溶液10ml中へ漂白対象物として紅茶抽出物乾燥粉末を200ppm濃度になる様に添加し、さらに漂白触媒を5ppm、35%過酸化水素水を H_2O_2 濃度が0.04%になるように加え、25℃で漂白処理した。漂白前（過酸化水素水添加前）の紅茶水溶液と漂白処理5分後の水溶液をUV-VIS測定機（HITACHI U-3300）を用いて420nmの吸光度を測定し、次式により漂白率を算定した。

$$\text{漂白率 (\%)} = (1 - \text{漂白処理後の吸光度} / \text{漂白処理前の吸光度}) \times 100$$

表 1

	漂 白 触 媒	漂白率 (%)
実施例 1	製造例 1 の環状 F e 錯体 (I-a-1)	85
実施例 2	製造例 2 の環状 F e 錯体 (I-b-1)	86
実施例 3	製造例 3 の環状 F e 錯体 (I-c-1)	84
実施例 4	製造例 4 の環状 F e 錯体 (I-d-1)	80
比較例 1	式 (8) の Fe-HM-DCB 錯体	71
比較例 2	無 添 加	6

実施例 5 ～ 8 及び比較例 3 ～ 4

製造例 1 で得られた環状 F e 錯体 (I-a-1)、製造例 2 で得られた環状 F e 錯体 (I-b-1)、製造例 3 で得られた環状 F e 錯体 (I-c-1) 及び製造例 4 で得られた環状 F e 錯体 (I-d-1) を用い、以下の方法にて漂白性能を測定した。また、比較として、前記式 (8) で表される Fe-HM-DCB 錯体 (WO 9803625 記載の錯体) を用いる場合、あるいは漂白触媒を用いない場合についても同様に漂白性能を測定した。結果を表 2 に示す。

<漂白性能測定方法 2>

(1) 紅茶汚染布の調製

日東紅茶（黄色パッケージ）80 g を 3 L のイオン交換水にて15分間煮沸後、糊抜きしたさらし木綿で濾し、この液に木綿原布を浸し15分間煮沸後、2時間放置した。次に布を取り出して、自然乾燥させた後、洗液に色がつかなくなるまで水洗し、脱水・プレスし、4×4 cmの紅茶汚染布として実験に供した。

（2）漂白性能の測定

炭酸ナトリウム水溶液（0.05%）5 ml 中へ、漂白対象物として上記方法で調製した紅茶汚染布1枚を浸漬し、漂白触媒0.025mg（溶液濃度5 ppm）、及び35%過酸化水素水を溶液内の H_2O_2 濃度が0.4%になる様に添加し、漂白処理を25℃/30分の条件で行った。漂白処理後、水洗、乾燥を行い、得られた漂白洗浄後の汚染布、漂白洗浄前の汚染布及び原布の木綿布について、UV-VIS測定機（HITACHI U-3300）を用いて460nmでの反射率を測定し、下記式により漂白率を求めた。

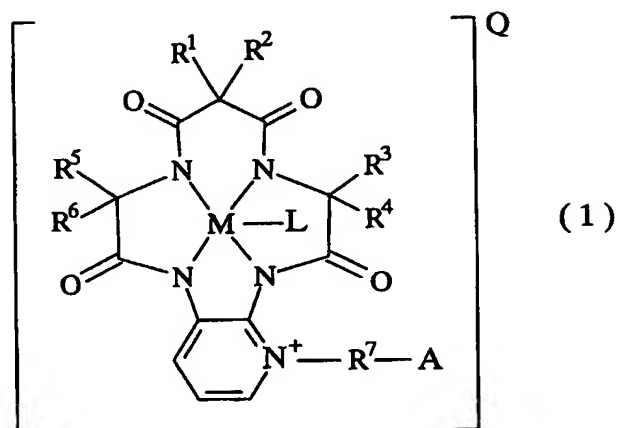
$$\text{漂白率 (\%)} = \frac{\text{漂白洗浄後の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}} \times 100$$

表 2

	漂 白 触 媒	漂白率 (%)
実施例 5	製造例 1 の環状 Fe 錯体 (I-a-1)	59
実施例 6	製造例 2 の環状 Fe 錯体 (I-b-1)	47
実施例 7	製造例 3 の環状 Fe 錯体 (I-c-1)	45
実施例 8	製造例 4 の環状 Fe 錯体 (I-d-1)	40
比較例 3	式 (8) の Fe-HM-DCB 錯体	27
比較例 4	無 添 加	16

請求の範囲

1. 式(1)で表される環状アミド遷移金属錯体



[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～16の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、もしくはハロゲン原子、 R^7 は置換されていても良い炭素数1～18のアルキレン基又はパーフルオロアルキレン基、Aは直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換されたあるいは直鎖又は分岐鎖アルキレン基で連結された1～3個の4級アンモニウム基を有する基、環状4級アンモニウム基、もしくは直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換されていても良いヘテロ芳香環4級カチオン基、Mは遷移金属、Lは配位子、Qは化学量論基準で化合物の電荷と平衡する任意の対イオンを示す。]

2. 式(1)において、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 がメチル基で、 R^7 が $-(CH_2)_n-$ 基(ここでnは1～18の整数を示す)、Aが $-N^+(CH_3)_2(C_mH_{2m+1})$ (ここでmは1～18の整数を示す)、 $-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_p-N^+(CH_3)_3$ (ここでpは1～18の整数を示す)又はピリジニウム基、MがFe(III)である請求項1記載の環状アミド

遷移金属錯体。

3. 請求項 1 又は 2 記載の環状アミド遷移金属錯体からなる漂白触媒。
4. (a) 請求項 1 又は 2 記載の環状アミド遷移金属錯体からなる漂白触媒と、
(b) 過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から
選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F15/02, C07D471/04, C11D3/395

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F15/00, C07D471/00, C11D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/58735 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY), 30 December, 1998 (30.12.98), & JP 2002-505688 A & EP 991468 A1	1-4
A	WO 98/03625 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY), 29 January, 1998 (29.01.98), & JP 2001-503073 A & EP 918840 A1	1-4
A	WO 99/64156 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY), 16 December, 1999 (16.12.99), & US 6054580 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 June, 2003 (24.06.03)Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07F15/02, C07D471/04, C11D3/395

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07F15/00, C07D471/00, C11D3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 98/58735 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY) 1998. 12. 30 & JP 2002-505688 A & EP 991468 A1	1-4
A	WO 98/03625 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY) 1998. 01. 29 & JP 2001-503073 A & EP 918840 A1	1-4
A	WO 99/64156 A1 (CARNEGIE MELLON UNIVERSITY) 1999. 12. 16 & US 6054580 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

印

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443